

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335619

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08J 5/18
G03F 7/038
H05K 3/28
// G03F 7/004
C08L 63:00

(21)Application number : 2000-396893

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : OKADA YOSHIFUMI
HARA MASAYUKI
NOJIRI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 11373681

Priority date : 28.12.1999

Priority country : JP

2000062319

07.03.2000

2000084769

24.03.2000

JP

JP

(54) EPOXY MODIFIED POLYIMIDE AND PHOTSENSITIVE COMPOSITION, COVER LAY FILM, SOLDER RESIST AND PRINTED WIRING BOARD USING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy modified polyimide and a photosensitive composition using this as a rein with low working temperature and excellent heat- resistance and to provide a wiring material using this, cover lay film and solder resist excellent in electrical insulation, resistances to soldering heat, film formability, flexibility and chemical resistance, and a printed wiring board using this.

SOLUTION: A polyimide having hydroxyl group or carboxyl group is synthesized and reacted with an epoxy compound to obtain the epoxy modified polyimide. The photosensitive composition is obtained by adding a photoreaction initiator or the like to this and it can be processed to a photosensitive cover lay film, solder resist or the like to provide a printed wiring board having these.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335619

(P2001-335619A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データ* (参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	2 H 0 2 j
C 0 8 J 5/18	C F C	C 0 8 J 5/18	C F C 4 F 0 7 1
G 0 3 F 7/038	5 0 4	G 0 3 F 7/038	5 0 4 4 J 0 3 6
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D 5 E 3 1 4
// G 0 3 F 7/004	5 1 2	C 0 3 F 7/004	5 1 2
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 28 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-396893(P2000-396893)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-373681

(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-62319(P2000-62319)

(32) 優先日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-84769(P2000-84769)

(32) 優先日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡田 好史

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-144

(72) 発明者 原 昌之

滋賀県大津市比叡辻下阪本6丁目25-1/-309

(72) 発明者 野尻 仁志

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-135

(74) 代理人 100094248

弁理士 楠本 高義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ変性ポリイミドおよび、これを用いた感光性組成物、カバーレイフィルム、ソルダーレジスト、プリント配線板

(57) 【要約】

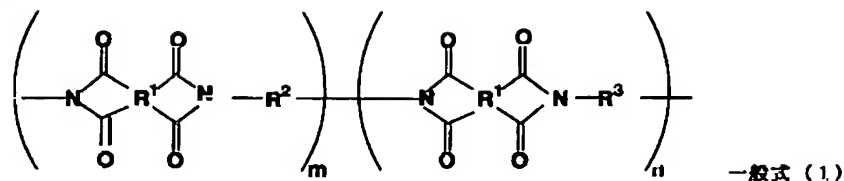
【課題】 加工温度が低く、耐熱性に優れた樹脂として、エポキシ変性ポリイミド及びこれを用いた感光性組成物、及びこれを用いた配線材料である電気絶縁性、半田耐熱性、造膜性、可撓性および耐薬品性に優れたカバーレイフィルム、ソルダーレジスト、およびこれを用いたプリント配線板を提供することを目的とする。

【解決手段】 水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドを合成し、これにエポキシ化合物を反応させエポキシ変性ポリイミドを得る。これに光反応開始剤等を添加して感光性組成物とすることができ、感光性カバーレイフィルム、ソルダーレジスト等に加工作き、これらを有するプリント配線板を提供する。

【特許請求の範囲】

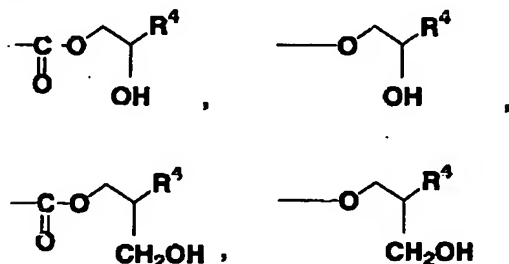
【請求項1】 一般式(1)化1、

【化1】



(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化2

【化2】



(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)からなる群より選択される有機基を1~4個含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を1重量%以上有する、エポキシ変性ポリイミド。

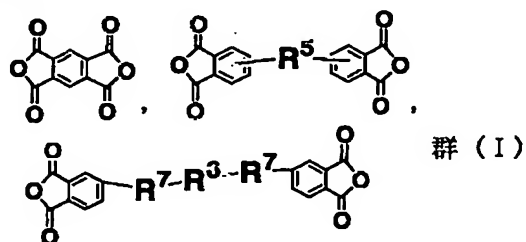
【請求項2】 一般式(1)中のR¹が、芳香族環を1~3個有するか脂環式である、1種又は2種以上の4価

の有機基である、請求項1に記載するエポキシ変性ポリイミド。

【請求項3】 一般式(1)中のR³が、カルボキシ基及び/または水酸基を有するジアミンの残基である、請求項1に記載するエポキシ変性ポリイミド。

【請求項4】 一般式(1)中のR¹が、群(I)化3、

【化3】

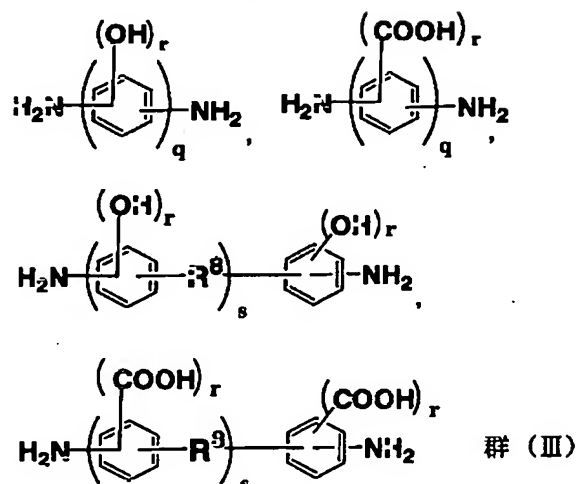


(式中はR⁵は、—C₆H₄—, —C(CF₃)₂—, —CO—, —O—, 単結合、R⁶は下記群(II)化4

【化4】

より選ばれる2価の有機基、R7は $-O-$ 、 $-COO-$ を表す。)から選択される酸二無水物を少なくとも10モル%以上含む酸二無水物の残基である、請求項1に記載するエポキシ変性ポリイミド。

【化5】

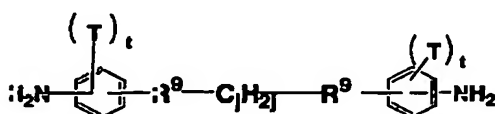
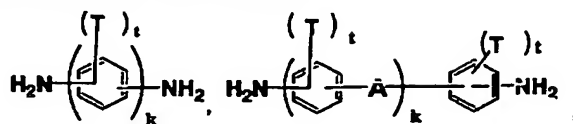


(但し、式中q及びsは1～3の整数、rは1～4の整数、R⁸は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、

-SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-から選ばれる2価の有機基を表す。)から選ばれるジアミンの残基である、請求項3に記載するエポキシ変性ポリ

イミド。

【請求項6】 一般式(1)中のR³が、群(IV)化6【化6】

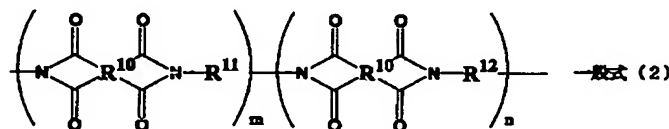


群(IV)

(式中、T はH, F, Cl, Br, I, CH₃O-, 炭素数1~20のアルキル基を、
A は-C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_m-,
-NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-,
-C(=O)O-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-
または結合を、
R⁹は-O-, -C(=O)O-, -O(O=)C-, -SO₂-,
-C(=O)-, -S-, -C(CH₃)₂-または結合を、
kは0~4, tは1~4, jは1~20の整数を示す。)

から選ばれるジアミンの残基である、請求項1に記載するエポキシ変性ポリイミド。

【請求項7】 下記一般式(2)化7【化7】



一般式(2)

(但し、式中R¹⁰は4価の有機基、R¹¹はカルボキシ基及び/または水酸基を含む2価の有機基、R¹²は2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表されるポリイミドと、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物、エポキシ基と炭素-炭素2重結合またはエポキシ基と炭素-炭素3重結合を有する化合物からなる群より選択される化合物とを反応させることを特徴とするエポキシ変性ポリイミドの製造方法。

【請求項8】 一般式(2)のポリイミドのT_gが、350℃以下である請求項7に記載のエポキシ変性ポリイミドの製造方法。

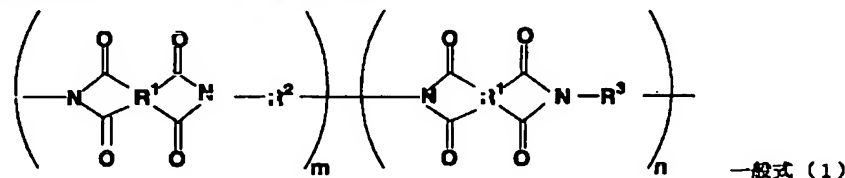
【請求項9】 一般式(2)を合成する際、ジアミンと酸二無水物を有機溶媒中反応し、ポリアミド酸を生成

後、該ポリアミド酸有機溶媒溶液を減圧下で加熱乾燥することにより、ポリイミドを形成することを特徴とする請求項7または請求項8に記載するエポキシ変性ポリイミドの製造方法。

【請求項10】 減圧下で加熱乾燥する温度が、80℃以上400℃以下である請求項9に記載するエポキシ変性ポリイミドの製造方法。

【請求項11】 減圧下で加熱乾燥する圧力が0.09~0.0001MPaである請求項10に記載するエポキシ変性ポリイミドの製造方法。

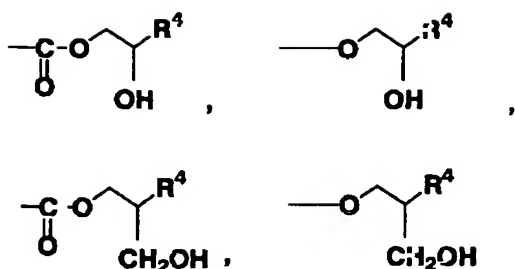
【請求項12】 少なくとも、(A)一般式(1)化8【化8】



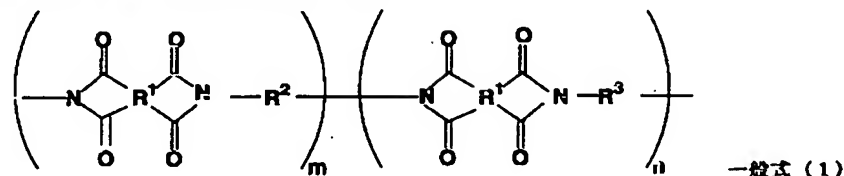
一般式(1)

(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化9

【化9】

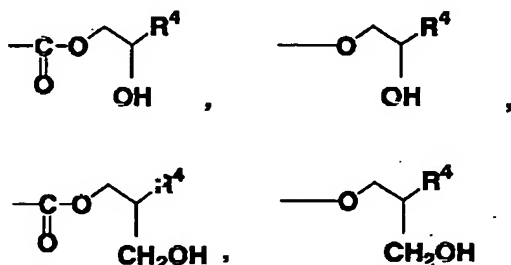


(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、また



(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化11

【化11】



(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。) からなる群より選択される1～4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。) で表される構造単位を有するエポキシ変性ポリイミド、

(B) 光反応開始剤及び／または増感剤及び

(C) 反応性の炭素—炭素不飽和結合を有する反応性モノマーまたはオリゴマー、を含有する感光性組成物。

【請求項14】 請求項12または請求項13に記載する感光性組成物からなるカバーレイフィルム。

【請求項15】 請求項12または請求項13に記載する感光性組成物からなるソルダーレジスト。

【請求項16】 請求項12または請求項13に記載する感光性組成物を包含するプリント配線板。

【請求項17】 請求項14記載のカバーレイフィルムまたは請求項15記載のソルダーレジストからなる保護膜の非形成部に半田メッキ層または金メッキ層を有する、プリント配線板。

【請求項18】 請求項12または請求項13記載の感光性組成物をプリント配線板上に塗布し、光硬化してソルダーレジストからなる保護膜を形成する、プリント配線板の製造方法。

は炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。) からなる群より選択される1～4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。) で表される構造単位を有するエポキシ変性ポリイミド、(B) 光反応開始剤及び／または増感剤、を含有する感光性組成物。

【請求項13】 少なくとも、

(A) 一般式(1)化10

【化10】

【請求項19】 請求項12または請求項13記載の感光性組成物をプリント配線板上に塗布し光硬化してソルダーレジストからなる保護膜を形成するステップと、該ソルダーレジストからなる保護膜の非形成部分に半田メッキまたは金メッキを施すステップとを包含するプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエポキシ変性ポリイミド、それからなる新規な感光性組成物、プリント配線板に関し、より詳しくは特に電子材料の分野で使用されるエポキシ変性ポリイミド及びその製造方法、並びに、これを用いエポキシ変性ポリイミドと光反応開始剤とを必須成分とする、耐熱性、耐薬品性、絶縁性及び可撓性に優れた感光性組成物、及びそれを用いた配線板材料特に半田保護膜(ソルダーレジスト)やカバーレイフィルム、およびプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、それに伴い電子部品の小型化や軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板も通常のリジッドプリント配線板に比べ、可撓性のあるフレキシブルプリント配線板(以下FPCという)が従来にもまして注目され、急激に需要を増している。

【0003】 ところで、このFPCには、導体面を保護する目的で、表面にカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。このカバーレイフィルムを導体面の表面に接着する方法としては、一般的に、所定の形状に加工した片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムをFPCに重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が用いられている。しかし、ここで用いられる接着剤はエポキシ系やアクリル系接着剤等が主流であり、これらを用いると、半田耐熱性や高温

時の接着強度などの耐熱性が低いことや、可撓性に乏しい等の問題があり、カバーレイフィルムのベースフィルムの性能を充分活かすことができなかった。

【0004】また、従来のエポキシ系やアクリル系の接着剤を使用して、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに、回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工を施す必要がある。しかし、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのが困難だけでなく、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

【0005】これらの作業性や位置精度を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布し保護層を形成する方法や、感光性カバーレイフィルム（感光性ドライフィルムレジストとも呼ばれる）の開発がなされ、作業性と位置精度は向上した。

【0006】ところが、上記の感光性カバーレイフィルムには、アクリル系の樹脂が用いられているが、これらは、耐熱温度やフィルムの脆性が十分ではない。このため、耐熱性やフィルムの機械的強度の向上の観点より、感光性ポリイミドの使用が求められた。そこで、エステル結合を介してメタクリロイル基を導入した感光性ポリイミド（特公昭55-030207号、特公昭55-041422号）や、メタクリロイル基を有するアミン化合物またはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキシ基部位に導入した感光性ポリイミド（特開昭54-145794号、特開昭59-160140号、特開平03-170547号、特開平03-186847号、特開昭61-118424号）が開発された。

【0007】しかし、これらの感光性ポリイミドは、ポリアミド酸の状態でFPCに積層し、露光・現像した後、イミド化してポリイミドとする工程を経るため、イミド化反応のために250℃以上の温度をFPCにかけが必要があった。また、感光性ポリイミドによってはアクリロイル基を熱により除去する必要があり、その際に膜厚減少が大きいという問題があった。

【0008】そこで、露光・現像後、高温での熱処理を要しない感光性ポリイミドとして、炭素-炭素2重結合を有するジアミンを予め合成し、酸二無水物と反応させて得たポリアミド酸をイミド化し、これを感光性樹脂として用いる方法が提案された（特開昭59-108031号）。この場合、イミド化は露光・現像前になされているため露光・現像後に高温の熱処理をする必要がない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭59-108031号の方法では、炭素-炭素2重結合を有するジアミン化合物を収率良く製造することは困難であった。その理由は、ジアミン化合物は通常ジニトロ化物を

還元して得られるが、炭素-炭素2重結合を有するジニトロ化物を還元する際に炭素-炭素2重結合も還元されやすいためである。そして収率が低下するため、炭素-炭素2重結合を有するジアミン化合物は必然的に高価となる問題があった。

【0010】また、プリント配線板の製造においては半田保護膜（ソルダーレジスト）の形成はほとんど必須といえる工程の1つである。産業用プリント配線板のソルダーレジストとしては、従来、アルキッド/メラミン樹脂、エポキシ/メラミン樹脂、二液性エポキシ樹脂等の熱硬化性ソルダーレジスト組成物が用いられており、これらの熱硬化性ソルダーレジストは、プリント配線板の表面に印刷その他の方法で塗布され、その後加熱硬化させて保護膜を形成する。

【0011】しかし、これら従来のソルダーレジストは、塗布後の加熱硬化に相当の時間と温度を必要とするために生産性が悪く、また高い加熱硬化温度のために基板の反り、収縮等が発生しやすいという問題があった。これらの問題点を解消すべく民生用プリント配線板に用いられている紫外線（UV）硬化性のソルダーレジストが検討された。しかし、これらは他の特性が十分ではなかった。さらに、民生用のプリント配線板の銅箔等の導体厚さが厚くても60μm通常40μmで用いられているのに比較して、産業用プリント配線板は、約50～70μmと、より厚く、したがって、産業用はソルダーレジストを厚く塗布しなくてはならない。その反面、民生用UV硬化性ソルダーレジストは厚膜での硬化性に問題があり薄くせざるを得ない。ところがソルダーレジストの厚さを薄くすると、産業用プリント配線板に要求される絶縁性や半田耐熱性を満足することができず、信頼性が損なわれる問題があった。

【0012】さらにフレキシブルプリント配線板の場合には、産業用に限らず民生用であっても、上記の信頼性に加えて良好な造膜性と可撓性が要求されるために、従来の加熱硬化およびUV硬化のソルダーレジストでは不十分である。従って産業用プリント配線板やフレキシブルプリント配線板に用いる感光性ソルダーレジストの開発が要望されていた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、エポキシ変成ポリイミド、およびこれを用いた、電気絶縁性、半田耐熱性、造膜性、可撓性および耐薬品性に優れた保護膜を形成しうる感光性組成物を提供し、更にこの感光性組成物を利用した、カバーレイフィルム、ソルダーレジスト、およびプリント配線板及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこでこの様な従来の問題点を解決し、十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優

れ、更に加工性、接着性、特に低吸湿性に優れた安価な感光性ポリイミドを提供することを目的に検討を行った。

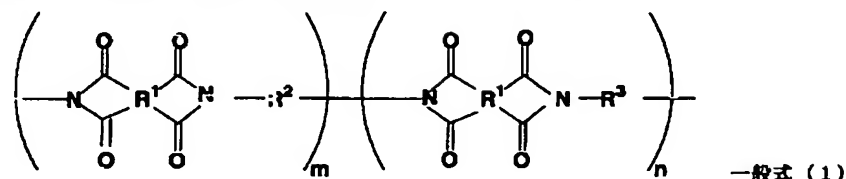
【0015】具体的には、水酸基やカルボキシ基を有するポリイミドをエポキシ化合物で変性することによって、炭素-炭素2重結合に限らず種々の官能基を有するポリイミドを自在に作製でき、この製造方法によれば上記の課題も解決できることを見出した。すなわち本発明に係るエポキシ変性ポリイミドは、カルボキシ基及び／

または水酸基を有するポリイミドを得た後に、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物、あるいはエポキシ基と炭素-炭素2重結合またはエポキシ基と炭素-炭素3重結合とを有する化合物等のエポキシ化合物とを反応させる製造法により得られる。

【0016】すなわち、本発明のエポキシ変性ポリイミドは、一般式(1)化12、

【0017】

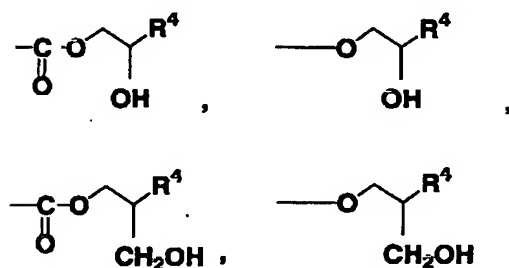
【化12】



【0018】(ただし、式中R1は4価の有機基、R3は、2価の有機基、R2は、化13

【0019】

【化13】



【0020】(式中R4は、エポキシ基、炭素-炭素2重結合、または炭素-炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)からなる群より選択される有機基を1~4個含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を1重量%以上有する。

【0021】一般式(1)中のR1は、芳香族環を1~3個有するか脂環式である、1種又は2種以上の4価の

有機基でありうる。

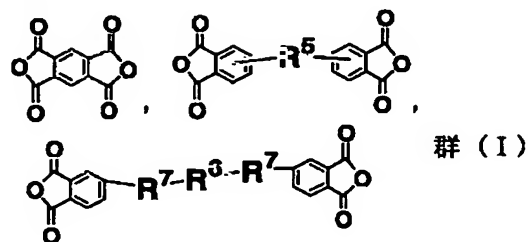
【0022】また、一般式(1)中のR3は、カルボキシ基及び／または水酸基を有するジアミンの残基でありうる。

【0023】また、一般式(1)中のR1が、群(I)

化14、

【0024】

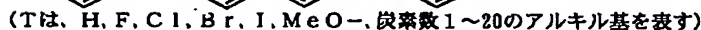
【化14】



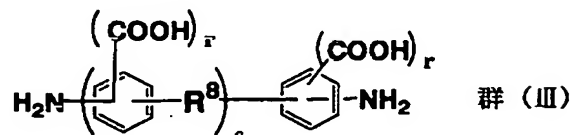
【0025】(式中R5は、-C6H4-, -C(CF3)2-, -CO-, -O-, 単結合、R6は下記群(II)化15

【0026】

【化15】



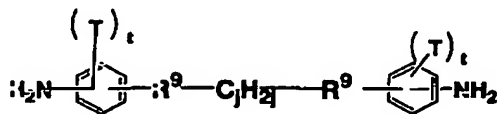
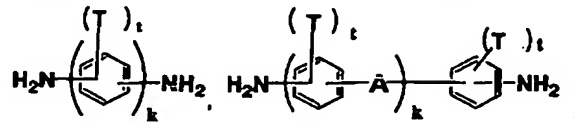
【化16】



【0030】（但し、式中q及びsは1～3の整数、rは1～4の整数、R⁸は、-O-, -S-, -CO-,

-CH₂-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C
(CF₃)₂-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH
2-O-から選ばれる2価の有機基を表す。)から選ば
れるジアミンの残基でありうる。

【0031】さらに、一般式(1)中のR³が、群(I)
V)化17
【0032】
【化17】



群(IV)

(式中、T はH, F, Cl, Br, I, CH₃O-, 炭素数1~20のアルキル基を、
A は-C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_m-,
-NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-,
-C(=O)O-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-
または結合を、
R⁹は-O-, -C(=O)O-, -O(O=)C-, -SO₂-,
-C(=O)-, -S-, -C(CH₃)₂-または結合を、
kは0~4, tは1~4, jは1~20の整数を示す。)

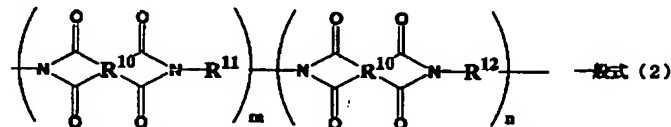
【0033】から選ばれるジアミンの残基でありうる。

【0035】

【0034】本発明のエポキシ変成ポリイミドの製造方

【化18】

法は、下記一般式(2)化18



一般式(2)

【0036】(但し、式中R¹⁰は4価の有機基、R¹¹はカルボキシ基及び/または水酸基を含む2価の有機基、R¹²は2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表されるポリイミドと、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物、エポキシ基と炭素-炭素2重結合またはエポキシ基と炭素-炭素3重結合を有する化合物からなる群より選択される化合物とを反応させてなる。

【0037】一般式(2)のポリイミドのT_gは、350℃以下でありうる。

【0038】また、一般式(2)を合成する際、ジアミ

ンと酸二無水物を有機溶媒中反応し、ポリアミド酸を生成後、該ポリアミド酸有機溶媒溶液を減圧下で加熱乾燥することにより、ポリイミドを形成しうる。

【0039】減圧下で加熱乾燥する温度は、80℃以上400℃以下でありうる。

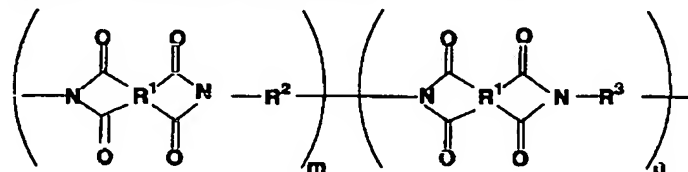
【0040】また、減圧下で加熱乾燥する圧力は、0.09~0.0001MPaでありうる。

【0041】本発明の感光性組成物は、少なくとも、

(A)一般式(1)化19

【0042】

【化19】

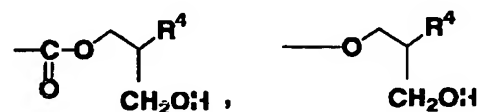
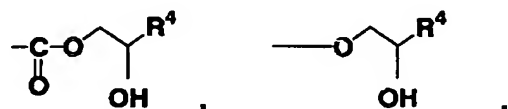


一般式(1)

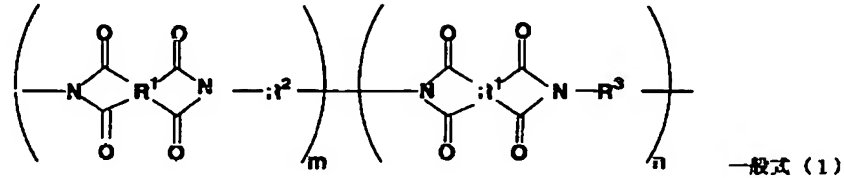
【0043】(ただし、式中R¹は4価の有機基、R²は、2価の有機基、R³は、2価の有機基、R⁴は、化20

【0044】

【化20】



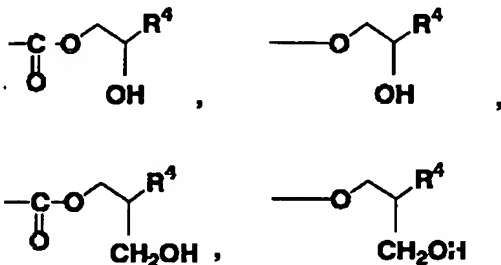
【0045】(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)からなる群より選択される1~4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を有するエポキシ変性ポリイミド、(B)光



【0048】(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化22

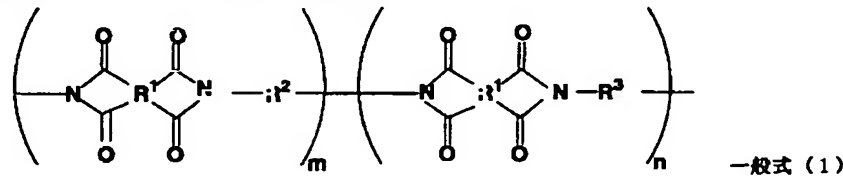
【0049】

【化22】



【0050】(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)からなる群より選択される1~4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を有する変性ポリイミド、(B)光反応開始剤及び/または増感剤及び(C)反応性の炭素—炭素不飽和結合を有する反応性モノマーまたはオリゴマー、を含有する。

【0051】本発明のカバーレイフィルムは、上記感光



【0059】(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化24

【0060】

【化24】

反応開始剤及び/または増感剤、を含有する。

【0046】また、本発明の感光性組成物の他の態様は、少なくとも、(A)一般式(1)化21

【0047】

【化21】

性組成物からなる。

【0052】本発明のソルダーレジストは、上記感光性組成物からなる。

【0053】本発明のプリント配線板は、上記感光性組成物を包含する。

【0054】本発明のプリント配線板は、上記カバーレイフィルムまたはソルダーレジストからなる保護膜の非形成部に半田メッキ層または金メッキ層を有する。

【0055】本発明のプリント配線板は、上記感光性組成物をプリント配線板上に塗布し、光硬化してソルダーレジストからなる保護膜を形成して製造される。

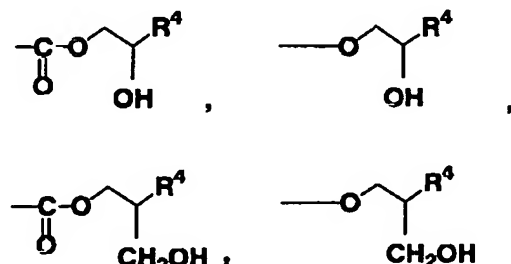
【0056】本発明のプリント配線板は、上記感光性組成物をプリント配線板上に塗布し光硬化してソルダーレジストからなる保護膜を形成するステップと、このソルダーレジストからなる保護膜非形成部分に半田メッキまたは金メッキを施すステップとを包含する製造方法によって製造される。

【0057】

【発明の実施の形態】本発明のエポキシ変性ポリイミドは、一般式(1)化23

【0058】

【化23】



【0061】(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択

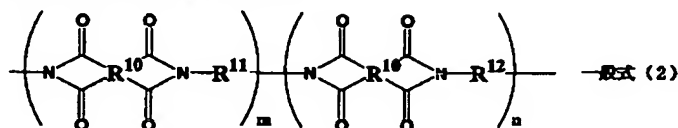
される1以上を有する、1価の有機基である。) からの群より選択される1~4の有機基を含む2価の有機基、 m は1以上の整数、 n は0以上の整数。 $m/m+n=0.01$ 以上1以下、望ましくは、 0.05 以上1以下、さらに望ましくは、 0.1 以上1以下である。) で表される構造単位を含む。好ましくは、上記構造単位を1重量%以上、好ましくは、5重量%以上、より好ましくは10重量%以上有する、エポキシ変性ポリイミドである。上記構造単位の含有量が1重量%未満である場合は、光感光性の特性が発現しない。対して、上記構造単位の含有量が1重量%以上より多ければ多いほど特性が

顕著に発現する。

【0062】この一般式(1)で表されるエポキシ変性ポリイミドは、水酸基またはカルボキシ基を有するジアミン化合物を必須成分として含むジアミン成分と酸二無水物成分とを有機溶媒中で反応させポリイミド酸を得た後、イミド化により水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドを生成する。具体的には、下記一般式(2)化25

【0063】

【化25】



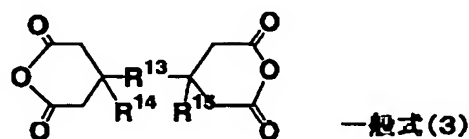
【0064】(但し、式中 R^{10} は4価の有機基、 R^{11} はカルボキシ基及び/または水酸基を含む2価の有機基、 R^{12} は2価の有機基、 m は1以上の整数、 n は0以上の整数。) で表されるカルボキシ基及び/または水酸基を有するポリイミドが生成される。その後、このポリイミドとエポキシ化合物と反応させることによりエポキシ変性ポリイミドを得ることができる。

【0065】ポリイミド酸の重合に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシクロベンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物; ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フラ

ンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物; 1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、下記一般式(3)で表わされる化合物、化26

【0066】

【化26】

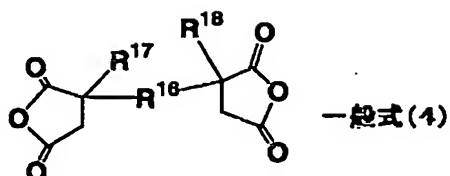


【0067】(式中 R^{13} は芳香環を有する2価の有機基を示し、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。) 下記一般式(4)で表わされる

化合物、化27

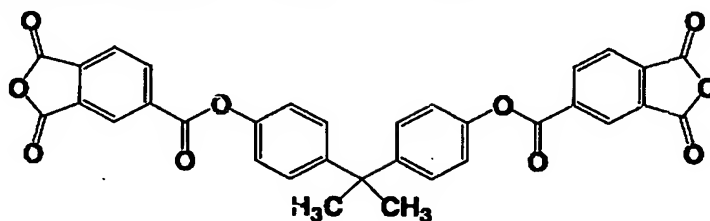
【0068】

【化27】



【0069】(式中R¹⁶は芳香環を有する2価の有機基を示し、R¹⁷およびR¹⁸はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。)で表わされる化合物等を挙げることができるが、本発明には耐熱性の点で芳香族環を1〜3個有するか脂環式であるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

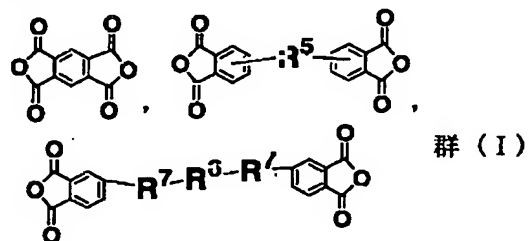
【0070】また、本発明のエポキシ変性ポリイミドは



【0074】が特に好ましい酸二無水物として挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。上記酸二無水物とさらに他の酸二無水物との2種以上組み合わせる場合には下記群(I)化30

【0075】

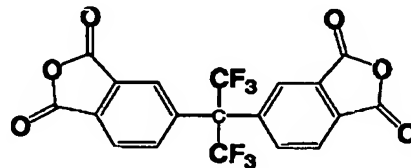
【化30】



有機溶媒への高い溶解性を求められる場合が多いので、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物; 化28

【0071】

【化28】



【0072】及び2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物; 化29

【0073】

【化29】

【0076】(式中はR⁵は、-C₆H₄-, -C(CF₃)₂-, -CO-, -O-, 単結合、R⁶は下記群(II)化31より選ばれる2価の有機基、R⁷は-O-, -COO-, 単結合を表す。)

【0077】

【化31】

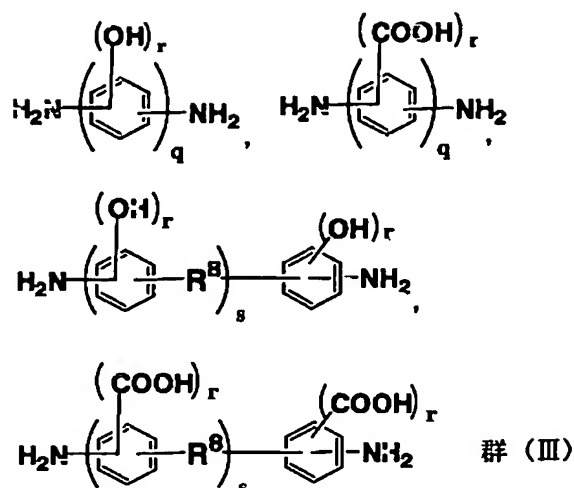
(Tは、H、F、Cl、Br、I、MeO-、炭素数1~20のアルキル基を表す)

ニルメタン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスル

フォン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2'-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェノキシ]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、をあげることができるが下記群(III)化32

【0080】

【化32】



【0081】(但し、式中q及びsは1~3の整数、rは1~4の整数、R⁸は、-O-, -S-, -CO-, -CH₂-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-から選ばれる2価の有機基を表す。)からなる群(III)から選択される水酸基またはカルボキシ基を有するジアミン化合物は、工業的に入手しやすく本発明の目的にかなったエポキシ変性ポリイミドを提供しうる。

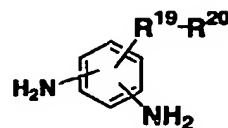
【0082】一般式(1)で表した本発明のポリイミドの式中R₃に相当するジアミン化合物、即ち水酸基やカルボキシ基を有していないジアミン化合物は特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4

—(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジ

アミンおよび脂環式ジアミン、化33

【0083】

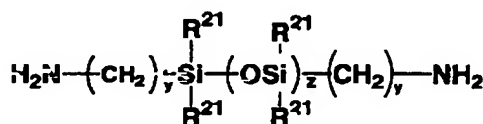
【化33】



【0084】(式中R¹⁹は、-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-及び-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R²⁰はステロイド骨格を有する1価の有機基を示す。)で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類、化34

【0085】

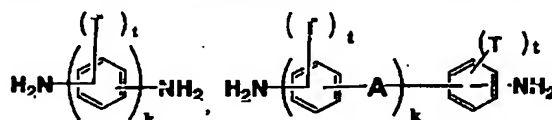
【化34】



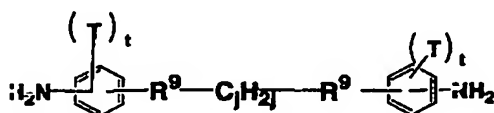
【0086】(R²¹は炭素数1~12の炭化水素基を示し、yは1~3の整数であり、zは1~20の整数である。)で表わされる化合物等を挙げることができ、本発明には下記群(IV)化35

【0087】

【化35】



群(IV)



(式中、T はH, F, Cl, Br, I, CH₃O-, 炭素数1~20のアルキル基を、

A は-C(=O)-, -SO₂-, -O-, -S-, -(CH₂)_m-,
-NHCO-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-,
-C(=O)O-, -O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-
または結合を、

R⁹は-O-, -C(=O)O-, -O(O=)C-, -SO₂-,
-C(=O)-, -S-, -C(CH₃)₂-または結合を、
kは0~4, lは1~4, jは1~20の整数を示す。)

【0088】から選ばれるジアミン化合物が本発明の水酸基やカルボキシ基を有さないジアミン化合物として好ましい。また、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォンの使用は、ポリイミドの溶解性を高めるので特に好ましい。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いることもできる。

【0089】ポリアミド酸を得るには、その方法は特に限定されず、一般的な重合方法が用いられる。この中で、本発明に好ましく用いられる重合方法を以下、説明する。すなわち、ポリアミド酸は、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気中においてジアミン化合物を有機溶媒中に溶解またはスラリー状に拡散させ、これに酸二無水物を有機溶媒に溶解またはスラリー状に拡散させた状態また

は固体の状態に添加し反応させて製造される。

【0090】本発明では、ジアミン成分に水酸基またはカルボキシ基を有するジアミン化合物を用いるが、これらの官能基を有さないその他のジアミン化合物もジアミン成分として用い酸二無水物成分と共重合させても良い。例えば、2種類のジアミン化合物(ジアミン化合物-1及びジアミン化合物-2とする。)を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。また、ジアミン化合物-1を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物を加えそのあとジアミン化合物-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0091】また、2種類の酸二無水物(酸二無水物-

1と酸二無水物-2とする。)を共重合させることもできる。この場合には、水酸基またはカルボキシ基を有するジアミン化合物を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物-1を加え、ついで酸二無水物-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。更に、ジアミン化合物、酸二無水物をそれぞれ2種用いる場合には、ジアミン化合物-1とジアミン化合物-2を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物-1を加え、ついで酸二無水物-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

【0092】本発明はこれらのポリアミド酸の重合手順に特に限定するものではなく、上記の添加方法を逆にし、酸二無水物を先に加え、ジアミン化合物を後に加えるようにしても本発明のポリイミドを得ることができる。

【0093】これらの反応成分の組み合わせに関わらず、ジアミン化合物の総モル数と酸二無水物の総モル数の比は100:90~90:100が好ましいが、通常はほぼ等モルの100:99~99:100で良い。これらのポリアミド酸重合時の反応温度は、-20℃~90℃が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。

【0094】ポリアミド酸の重量平均分子量は、5,000~1,000,000であることが望ましい。重量平均分子量が5,000未満では、生成したポリイミドの分子量も低くなり、そのポリイミドをそのまま用いても脆くなって好ましくない、一方、重量平均分子量が1,000,000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなって好ましくない。これらの分子量は添加するジアミン化合物と酸二無水物のモル比の調整、反応温度、反応時間、圧力等で調整できる。なおポリアミド酸に各種の有機添加剤、無機のアダプター類及び各種の強化材を配合して、複合化されたポリイミドとすることも可能である。

【0095】ここでポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、

トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。本発明の好ましいポリイミドへの転化方法を後で説明するが、その転化方法によればポリアミド酸を減圧加熱して溶媒の除去とイミド化を同時に行うので、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低い有機溶媒を選択することが工程上有利である。

【0096】次に、ポリアミド酸をイミド化する工程について説明する。ポリアミド酸をポリイミドに転化する方法として熱的方法や化学的方法が適用される。このイミド化反応においては反応水が生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を加水分解し分子量の低下を引き起こす。従って高分子量のポリイミドを得るためには、水を除去しながらイミド化することが要求される。

【0097】水を除去する方法として、1)トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、2)無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法が公知である。これらの方法は、本発明に係る水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドを得るためのイミド化に用いることができる。

【0098】しかし、1)の共沸による水の除去は、溶液系に水が存在し水による加水分解が起こりやすい。また2)の化学的イミド化法は、生成する水を脂肪族酸二無水物が化学的に取り除くため、加水分解がおこらないという点では、1)の系に比べ有利であるものの、系内に脂肪族酸二無水物・3級アミンが残るため、これらを取り除く工程が必要となる。

【0099】したがって、イミド化により生成する水を加熱・減圧し、積極的に系外に除去することにより加水分解を抑え、分子量低下を避ける方法が、特に本発明において好ましく用いられる。この方法によれば、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸あるいは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入してポリアミド酸の重合反応が停止した場合でも、イミド化時の減圧・加熱により、開環した酸二無水物が再び閉環し酸二無水物となり、イミド化中に系内に残っているアミンと反応して分子量の向上が期待できる。

【0100】イミド化の加熱条件は、80~400℃が好ましいが、イミド化が効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる温度である、100℃以上、望ましくは120℃以上が適している。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常、250~350℃程度でイミド化は、ほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

【0101】減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は0.09~0.0001MPa

であり、望ましくは、0.08~0.0001MPa、さらに望ましくは、0.07~0.001MPaである。

【0102】本発明で好ましく用いられ得るポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する減圧加熱装置については、減圧下で加熱乾燥できるならいずれの装置でも良い。バッチ式の減圧加熱装置としては、真空オーブンが例示できる。また、連続式の装置としては、減圧装置を備えた押出し機が例示できる。押し出し機は、2軸あるいは3軸押し出し機が好ましい。これらの装置は生産量により適宜選択できる。ここでいう減圧装置を備えた押出し機とは、熱可塑性樹脂を加熱溶融押出しを行う一般的な溶融押出し機に、減圧機構と溶媒を除去する機構を付設させたものである。この減圧装置を備えた押出し機により、ポリアミド酸溶液が混練されながらイミド化され、同時に溶媒とイミド化時に生成した水が除去されつつ、水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドが生成される。

【0103】次にエポキシ変性ポリイミドの製造方法について説明する。前述の水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドを、有機溶媒に溶解し、エポキシ化合物と反応させることにより本発明のエポキシ変性ポリイミドが得られる。このエポキシ変性ポリイミドは熱可塑性を示すものが好ましく、350℃以下のガラス転移温度(T_g)が好ましい。

【0104】エポキシ化合物と水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドとの反応に用いられる溶媒は、エポキシ基とは反応せず、水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。本発明のエポキシ変性ポリイミドは、最終的には溶媒が除去して用いられる場合が殆どであるので、なるべく沸点の低いものを選択することも重要である。

【0105】ここで、水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドと反応させるエポキシ化合物について説明する。好ましいエポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物やエポキシ基と炭素-炭素2重結合あるいは炭素-炭素3重結合を有する化合物

が挙げられる。

【0106】エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っている化合物をいい次のように例示できる。例えば、エピコート828(油化シェル社製)等のビスフェノール樹脂、180S65(油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70(油化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60(油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S(油化シェル社製)、YGD414S(東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H(日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(三井化学)、特殊ナフトールNC7000(日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂、旭電化工業製エポキシアデカオプトマー KRM-2110、アデカオプトマーSP-170等の脂環式エポキシ樹脂などがあげられる。

【0107】エポキシ基と炭素-炭素2重結合を有する化合物とは、エポキシ基と炭素-炭素2重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。即ちアリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクリレート・グリシジルビニルエーテル等である。

【0108】エポキシ基と炭素-炭素3重結合を有する化合物とは、エポキシ基と炭素-炭素3重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。即ちプロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等である。

【0109】これらのエポキシ化合物及び水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドとを反応させるためには、これらを有機溶媒に溶解し加熱により反応させる。任意の溶解方法で良いが、反応温度は40℃以上130℃以下が好ましい。特に炭素-炭素2重結合や炭素-炭素3重結合を有するエポキシ化合物については、炭素-炭素2重結合・炭素-炭素3重結合が熱により分解あるいは架橋しない程度の温度で反応させることが好ましく、具体的には40℃以上100℃以下、さらに好ましくは50℃以上90℃以下である。反応時間は数分程度から8時間程度である。このようにして、エポキシ変性ポリイミドの溶液を得ることができる。なお、このエポキシ変性ポリイミド溶液には、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよいし、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合しても

よい。

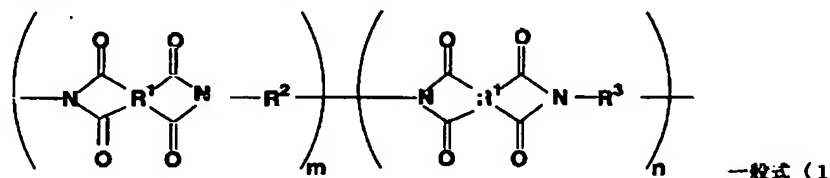
【0110】本発明のエポキシ変性ポリイミドに、エポキシ樹脂用として通常用いられる硬化剤を配合すると良好な物性の硬化物が得られることがある。この傾向は、水酸基またはカルボキシ基を有するポリイミドにエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を反応させて得たエポキシ変性ポリイミドにおいて特に顕著である。この場合のエポキシ樹脂用の硬化剤としてはアミン系・イミ

ダゾール系・酸無水物系・酸系等が代表例として示される。たとえば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンがある。

【0111】次に、本発明の感光性組成物について説明する。本発明の感光性組成物は、少なくとも、(A)一般式(1)化36

【0112】

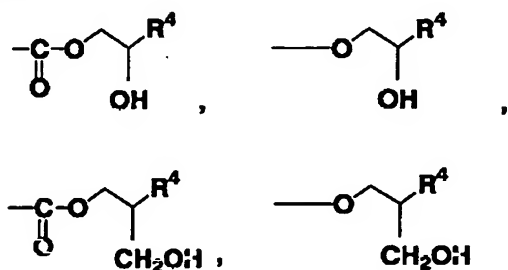
【化36】



【0113】(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化37

【0114】

【化37】

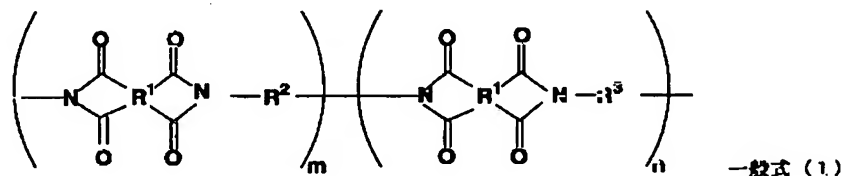


【0115】(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)から選択される1~4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を有するエポキシ変性ポリイミド、(B)光反応開始剤及び/または増感剤、を含有する。

【0116】また、本発明の感光性組成物の他の態様としては、少なくとも、一般式(1)化38

【0117】

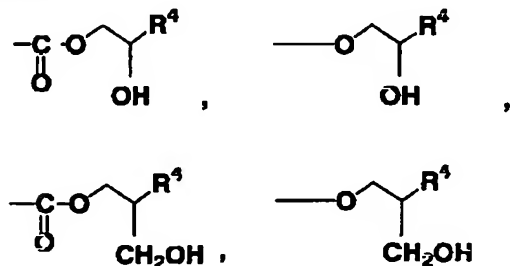
【化38】



【0118】(ただし、式中R¹は4価の有機基、R³は、2価の有機基、R²は、化39

【0119】

【化39】



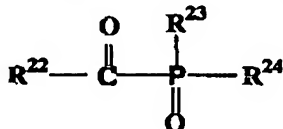
【0120】(式中R⁴は、エポキシ基、炭素—炭素2重結合、または炭素—炭素3重結合からなる群から選択される1以上を有する、1価の有機基である。)から選択される1~4の有機基を含む2価の有機基、mは1以上の整数、nは0以上の整数。)で表される構造単位を有するエポキシ変性ポリイミド、(B)光反応開始剤及

び/または増感剤、及び(C)反応性の炭素—炭素不飽和結合を有する反応性モノマーまたはオリゴマー、を含有する。

【0121】本発明にかかる感光性組成物は通常、適当な有機溶媒に少なくとも(A)上記得られた本発明のエポキシ変性ポリイミド、及び(B)光反応開始剤を溶解させて製造される。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液(ワニス)状態で使用に供することができ成膜する際便利である。

【0122】この場合に用いる有機溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブ

チロラクトン、ジオキサソラン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、エポキシ化合物で変性した際に用いた有機溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のエポキシ変性ポリイミドに新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさ



【0125】(式中、R²²、R²⁵及びR²⁷は、-C₆H₅、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₂(CH₃)₃、-C(CH₃)₃、-C₆H₃Cl₂を、R²³、R²⁴及びR²⁶は、-C₆H₅、メトキシ、エトキシ、-C₆H₄(CH₃)、-C₆H₂(CH₃)₃を表す。)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物が挙げられる。これにより発生したラジカルは、炭素-炭素2重結合を有する反応基(ビニル・アクリロイル・メタクリロイル・アリル等)と反応し架橋を促進する。特に一般式(6)で表されるアシルフォスフィンオキシドは、一般式(5)の化合物が2個のラジカルを発生するのに対して、α開裂で4個のラジカルを発生するため好ましい。

【0126】また、光反応開始剤として光カチオン発生剤を用いるとエポキシ基の硬化反応を進めるため、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を反応させて得たエポキシ変性ポリイミドの硬化剤にもなり得る。例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルフォニウム塩類・ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。この際、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

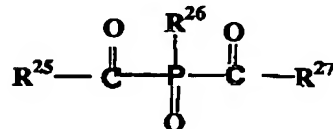
【0127】更に同様に、光反応開始剤として光塩基発生剤を用いるとエポキシ基の硬化反応を進めるため、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を反応させて得たエポキシ変性ポリイミドの硬化剤にもなり得る。例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、あるいはニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-アプロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等が例示できる。

ない範囲で混合することができる。

【0123】次に本発明に係るエポキシ変性ポリイミド組成物に感光性を付与する場合に好ましく配合される(B)成分として、光反応開始剤について説明する。g線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式(5)や一般式(6)化40

【0124】

【化40】



【0128】なお上記で例示した光反応開始剤は、本発明のエポキシ変性ポリイミド100重量部に対し、0.1~50重量部配合することが好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、物性あるいは現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、光反応開始剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0129】次に、増感剤について説明する。本発明の感光性組成物には、炭素-炭素2重結合または3重結合を構造上有するエポキシ変性ポリイミドのラジカル重合開始剤として種々のパーオキシドを用いることができる。パーオキシドの中で、3,3',4,4'-テトラ(7-メチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(7-メチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンは好ましく用いられる。これらのラジカル重合開始剤は、次に列挙される増感剤と組み合わせて用いることは特に好ましい。増感剤は、列挙すると、ミヒラケトン、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4,4'-ジメチルアミノベンジル、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3,3'-カルボニルビス[7-(ジメチルアミノ)クマリン]、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、3,5-ジメチルチオキサントン、3,5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1,2

ーベンズアントラキノ、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等があるがこれらに限定されない。

【0130】増感剤は、本発明のエポキシ変性ポリイミド100重量部に対し、0.1~50重量部配合することが好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られない。また、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、増感剤として、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0131】また、本発明に係るエポキシ変性ポリイミド組成物に感光性を付与する場合には、実用に供しうる感光感度を達成するため光重合助剤を配合することが望ましい。

【0132】光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプト

プロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 α -ブチルペルオキシベンゾエート、 α -ブチルペルオキシメトキシベンゾエート、 α -ブチルペルオキシニトロベンゾエート、 α -ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジ α -ブチルジペルオキシイソフタレート、トリ α -ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ α -ブチルトリペルオキシトリメシテート、テトラ α -ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、3, 3', 4, 4'-テトラ(α -ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4'-テトラ(α -アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(α -ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-シクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(α -アセチル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(α -n-プロピルカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(α -メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、

1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(α -フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3-ビス(p-メチルフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム、1, 3-ビス(p-メトキシフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、1-(p-メトキシフェニル)-3-(p-ニトロフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(α -フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されない。また、別の助剤として、トリエチルアミン・トリブチルアミン・トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

【0133】光重合助剤は、エポキシ変性ポリイミド100重量部に対し、0.1~50重量部配合されることが好ましく、0.3~20重量部の範囲がさらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られない。また、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、光重合助剤として1種類の化合物を用いてもよいし、数種を混合してもよい。

【0134】また、本発明に係る感光性組成物には、感光感度をさらに向上させるため、上記(B)成分の、光反応開始剤または増感剤に加え、(C)反応性の炭素炭素不飽和結合を有するモノマーまたはオリゴマーを配合してもよい。

【0135】(C)反応性の炭素炭素不飽和結合を有するモノマーまたはオリゴマーは、炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であり、光重合を容易にするものが好ましい。例示すると、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フ

ェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ-ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ-ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ-ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ-ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ-ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ-ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3, 5-トリアク

リロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル 1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシレート、トリアリルフォスフェート、アロバービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ジアリルシアヌレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィド、ジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0136】架橋密度を向上するためには、本発明の感光性組成物は、さらに、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。この反応性の炭素炭素不飽和結合を有するモノマーまたはオリゴマーは、本発明のエポキシ変性ポリイミド100重量部に対し、1~200重量部配合することが好ましく、3~150重量部の範囲がさらに好ましい。1~200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られない場合がある。また、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、反応性の炭素炭素不飽和結合を有するモノマーまたはオリゴマーとして、1種類の化合物を用いても良いし数種を混合して用いてもよい。

【0137】本発明の感光性組成物は、さらに適当な有機溶媒を含んでもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液状態で使用に供することができ造膜性に優れる。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ポリイミドの合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のポリイミド前駆体に新たに添加したものでもよい。また、造膜性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒を溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。特に溶媒としてシクロペンタノンを用いると、造膜性に優れた感光性組成物を得ることができる。

【0138】次に、本発明の感光性を有するカバーレイフィルムは、上記のエポキシ変性ポリイミドから得られる感光性組成物を流延または塗布し、フィルム状とし、乾燥させて、得ることができる。この際、金属やPET

等のフィルム等の支持体の上に塗布後乾燥させ、支持体より剥がして単独のフィルムの形態として取り扱ってもよい。また、図1に示すように、PET等のフィルム16の上に積層したまま取り扱うこともできる。感光性ポリイミド14の表面に保護フィルム12をラミネートする態様であってもよい。感光性組成物の乾燥温度は、熱によりエポキシ基あるいは、2重結合・3重結合が失活しない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下である。また、乾燥温度は低い温度から段階的に上げていってもよい。乾燥時間は、含まれる溶媒の大部分が揮発し、塗布したワニスがフィルム化するのに十分な時間でよく、具体的には数分間から30分、さらに好ましくは数分間から15分間である。

【0139】このようにして得られた感光性カバーレイフィルムは、プリント配線板の一部として用いられる。図2に、電気用配線板を貼り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性カバーレイフィルムにより保護する工程である。本発明の感光性カバーレイフィルムを用いたフレキシブルプリント基板の製造工程を示す。(a)(b)は、銅張積層板(CCL)と、本発明のPETフィルム16と保護フィルム12との積層体の形態を有する感光性カバーレイフィルムとを張り合わせる工程である。この工程は、予めポリイミドフィルム22上に銅箔等の導電体によって回路18が形成されたCCLの導電体面を感光性ドライフィルム(カバーレイフィルム)により保護する工程である。具体的には、CCLと、感光性ドライフィルム(カバーレイフィルム)をあわせて、熱ラミネート、熱プレスあるいは熱真空ラミネートにより張り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシ基あるいは、炭素-炭素二重結合・三重結合が失活しない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下である。

【0140】つぎに、図2(c)は、この積層体に、所定のパターンのフォトマスク26を介して光を照射している工程、図2(d)は、塩基性溶液によりカバーレイフィルムの未露光部を溶解除去する現像により、所望のパターンを得る工程である。この現像には、通常のポジ型フォトレジスト現像装置を用いて行ってもよい。

【0141】現像液としては、塩基性溶液あるいは有機溶媒を用いることができる。例えば、現像液は、塩基性を呈する水溶液・あるいは有機溶媒であれば、一種類の化合物の溶液でもよく、2種類以上の化合物の溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水にあるいはメタノール等のアルコールに溶解した溶液である。

【0142】塩基性化合物の濃度は、通常、0.1~50重量%とするが、支持基板等への影響などから、0.1~30重量%とすることが好ましい。なお、現像液は、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、

エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン・N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよい。

【0143】上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられ、具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリ

イソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水にあるいはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわない。

【0144】また、現像液として、塩基性溶液以外に有機溶媒を用いることもできる。この場合、有機溶媒を単独で用いても、感光性組成物をよく溶かす良溶媒とあまり溶かさない貧溶媒との混合系を用いてもよい。現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像液を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。上述の処理によって得られたパターンを、20℃乃至200℃程度の温度で加熱処理することにより、本発明の感光性カバレイフィルムからなる樹脂パターンが高解像度で得られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。

【0145】また、本発明のソルダーレジストは、上記得られた感光性組成物を用いてプリント配線板上に形成される。具体的には、フレキシブルプリント基板やガラスエポキシプリント基板にスクリーン印刷あるいは他の方法で塗布する。スクリーン印刷の場合には周知の方法で基板にパターン印刷し、印刷された基板を80〜120℃で30〜60分間加熱して希釈剤を除去する。次いで基板に光、例えば、紫外線を照射して硬化させる。ここで照射する紫外線としては、1000〜8000オングストロームの間に主波長を有するものが好ましく、その中でも特に2000〜4000オングストロームの紫外線が適当であり、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、長高圧水銀灯、キセノンランプ等を用いることができる。照射時間は組成物の組成、膜厚、ランプ強度、光源からの距離等に依存するが、例えば30W/cmの入力をもつ高圧水銀灯での露光時間は、5〜30秒である。

【0146】上述の処理によって得られたソルダーレジストを、20℃から200℃までの選ばれた温度で加熱処理してもよい。このようにして得られた本発明の感光性組成物の硬化物からなるソルダーレジストは、耐熱性が高く機械特性に優れ、これを用いるプリント配線板に高信頼性を付与する。

【0147】また、プリント配線板上の、上記のソルダーレジスト非形成部には、電解めっき等により、半田メッキや金メッキを施すことができる。

【0148】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例中、ESDAは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、6FDAは、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無

水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMAcは、N,N-ジメチルアセトアミド、DMFは、N,N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0149】(ガラス転移温度(T_g))島津製作所DSC CELL SCC-41(示差走査熱量計)により、窒素気流下で昇温速度10℃/分で室温から400℃までの温度範囲を測定した。

【0150】(重量平均分子量)Waters製GPC(gel permeation chromatography)を用いて以下の条件で測定した。(カラム:Shodex製 KD-806M 2本、温度60℃、検出器:RI、流量:1ml/分、展開液:DMF(臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M)、試料濃度:0.2wt%、注入量:20μl、基準物質:ポリエチレンオキサイド)

【0151】(イミド化率の測定)ポリアミド酸溶液(DMF溶液)をPETフィルム上にキャストし、100℃10分、130℃10分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、150℃60分、200℃60分、250℃60分加熱し、5μm厚みポリイミドフィルムを得る。実施例あるいは比較例で作成したポリイミドをDMFに溶かし、PETフィルム上にキャストし、100℃30分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、真空オーブン中で、80℃670Paの条件で12時間加熱乾燥し、5μm厚みのポリイミドフィルムを得た。それぞれのフィルムのIRを測定し、イミドの吸収/ベンゼン環の吸収の比を求める。①で得たイミドの吸収/ベンゼン環の比をイミド化率100%とした時の、②のイミドの吸収/ベンゼン環の比が何%に相当するかを求める。これをイミド化率とする。

【0152】(実施例1)

<カルボキシ基を有するポリイミドの合成>攪拌機を備えた2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M 43.05g(0.1モル)、DMF300gをとり、ESDA115.3g(0.20モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、ジアミノ安息香酸15.2g(0.1モル)をDMF150gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後M_wと表す)は、6万であった。このポリアミド酸溶液を、テフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、670Paの圧力で減圧加熱した。その後真空オーブンより取り出し、160gのカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのM_wは6.5万、T_gは190℃、イミド化率は100%であった。

【0153】<エポキシ変性ポリイミドの合成>上記で合成したポリイミド33gをジオキソラン66gに溶解

し、アリルグリシジルエーテル2.85g(25ミリモル)をジオキソラン25gに溶解して加えた。70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

【0154】<感光性組成物(1-1)の調製>上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100gに、エポキシ硬化剤である、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以後DDSと略する)0.5g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド(一般式(6)中R²³=フェニル、R²³・R²⁶=トリメチルフェニル)0.5g(1.2ミリモル)、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)30g、油化シェル社製エポキシ樹脂 エピコート8283gを添加し感光性組成物(1-1)を調製した。

【0155】<感光性カバーレイフィルムの作製>上記で得た感光性組成物(1-1)をPETフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ベツフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分80℃30分乾燥して、感光性ポリイミドの35μm厚みのフィルムを得た。

【0156】<銅張り配線板の作製モデル>銅箔/上記で得た感光性カバーレイフィルム/50μm厚みテフロンシート(剥離紙)の順に重ねて、120℃、10N/cmの条件でラミネートした(通常の配線板では銅箔の外側に支持基板がある)。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件:400nmの光が10mJ/cm²)、100℃3分間ポストバークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのメタノール溶液(液温40℃)で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間160℃3時間の条件で硬化した。この積層体の銅箔と感光性カバーレイフィルムの接着強度は、1.5kg重/cmであり、100μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。積層体の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性カバーレイフィルムを50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後の感光性カバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温~100℃で60ppm/℃であった。なお、熱膨張係数はセイコー電子工業株式会社製TMA-120を用いてサンプル幅3mm、チャック間10mm、荷重3g、窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件で測定した。接着強度はJIS-6472-1955に準じて測定した。

【0157】<感光性組成物(1-2)の調製>合成した熱可塑性ポリイミド33gをジオキソラン66gに溶解し、アリルグリシジルエーテル2.85g(25ミリモル)をジオキソラン25gに溶解して加えた。70℃で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。エポキシ変性ポリイミド溶液100gに4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以後DDSと略する)0.5g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5g(1.2

ミリモル)、イソシナル酸トリ(エタンアクリレート) 25 g、油化シェル社製エポキシ樹脂 エピコート828を 3 g、微細シリカ2 gを添加した溶液を加えて均一に混合して感光性組成物(1-2)を調製した。

【0158】<プリント配線板の作製>調製した感光性組成物をテトラクロロエタンで脱脂したガラスエポキシ銅張積層板の銅箔側に、パターンが形成された280メッシュのポリエステル繊維製スクリーンを当てて印刷した。次いで90℃で30分間乾燥後、2 KWの高圧水銀灯H-2000L/S(東芝社製、商品名)1個設置した紫外線照射炉で、10 cmの距離からコンベアスピード0.5 m/minで2回照射し、その後160℃で1時間硬化させてプリント配線板を製造した。プリント配線板の保護膜に、ロジン系フラックス液をはけ塗りして260℃に溶融した半田浴に10秒浸漬したが、膨れ等の外観の変化はなかった。JIS-D-0202により実施したクロスカットテストは100/100であった。JIS-C-2103により、測定した体積抵抗率は、25℃で $4.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、24時間浸漬後 $4 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、JIS-C-2103により測定した誘電率は、25℃で3.3、24時間浸漬後4.0、JIS-C-2103により測定した誘電正接は、25℃で、0.0035、24時間浸漬後は、0.0050、JIS-C-2103により測定した絶縁破壊電圧は、25℃で、260 kV/mm、24時間浸漬後は、200 kV/mmであった。また、作製したプリント配線板を180°に10回折り曲げてクラックは発生しなかった。

【0159】(実施例2)

<エポキシ変性ポリイミドの合成>実施例1で合成したカルボキシ基を有するポリイミド33 gをジオキソラン66 gに溶解し、そこにグリシジルメタクリルエステル1.4 g(12ミリモル)をジオキソラン10 gに溶解して加えた。60℃で30分間加熱攪拌後 旭電化工業製エポキシ樹脂 アデカオプトマー KRM-2110 3.4 g(12ミリモル)を添加後、60℃で60分間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

【0160】<感光性組成物(2-1)の調製> 上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100 gにDDS0.5 g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5 g(1.2ミリモル)、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)30 gを添加し感光性組成物を調製した。

【0161】<感光性カバーレイフィルムの作製> 上記で得た感光性組成物2-1を実施例1と同じ条件でフィルム化し感光性カバーレイフィルムを作製した。

【0162】<配線板の作製モデル> 上記のカバーレイフィルムを用いて実施例1と同様に積層体を作製した。この積層体の接着強度は、14 N/cmであり、1

00 μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。積層体の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性組成物を50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後の感光性カバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温~100℃で65 ppm/℃であった。

【0163】<感光性組成物(2-2)の調製>実施例1で合成したカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミド33 gをジオキソラン66 gに溶解し、そこにグリシジルメタクリルエステル1.4 g(12ミリモル)をジオキソラン10 gに溶解して加え 60℃で30分間加熱攪拌後 旭電化工業製エポキシ樹脂 アデカオプトマー KRM-2110 3.4 g(12ミリモル)を添加後、60℃で60分間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。エポキシ変性ポリイミド溶液100 gに4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(以後DDSと略する)0.5 g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5 g(1.2ミリモル)、イソシナル酸トリ(エタンアクリレート)25 g、微細シリカ2 gを添加した溶液を加えて均一に混合して感光性組成物を調製した。

【0164】<プリント配線板の作製>その後は実施例1と同じ条件でプリント配線板を作製した。プリント配線板の保護膜にロジン系フラックス液をはけ塗りして260℃に溶融した半田浴に10秒浸漬したが、膨れ等の外観の変化はなかった。JIS-D-0202により実施したクロスカットテストは100/100であった。JIS-C-2103により、測定した体積抵抗率は、25℃で $4.5 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、24時間浸漬後 $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、JIS-C-2103により測定した誘電率は、25℃で3.7、24時間浸漬後4.6、JIS-C-2103により測定した誘電正接は、25℃で、0.0039、24時間浸漬後は、0.0060、JIS-C-2103により測定した絶縁破壊電圧は、25℃で、270 kV/mm、24時間浸漬後は、190 kV/mmであった。また、作製したプリント配線板を180°に10回折り曲げてクラックは発生しなかった。

【0165】(実施例3)

<感光性組成物の調製>実施例2で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液100 gにアデカオプトマーKRM-2110 3 g、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 0.6 g、ベンジル1.0 g、トリブチルアミン0.6 g、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)30 g、DDS0.5 gを添加し感光性組成物を調製した。

【0166】<感光性カバーレイフィルムの作製>上記で得た感光性組成物を実施例1と同じ条件でフィルム化し感光性カバーレイフィルムを得た。

【0167】<配線板の作製モデル>上記のカバーレイ

フィルムを用いて実施例1と同様に積層体を作製した。この積層体の接着強度は、 17 N/cm であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ のライン/スペースのパターンを形成することができた。積層体の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドを 50°C に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後の感光性カバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で $70\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0168】(実施例4)

<水酸基を有するポリイミドの合成>攪拌機を設置した 2000 ml のセパラブルフラスコにBAPS-M6 8.88g (0.16モル)、DMF 300gをとり、ESDA 115.3g (0.20モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル 4.32g (0.02モル)を加えて、30分間攪拌し、次いで、シロキサンジアミン PCR製6 M13 26g (0.02モル)を加えて、30分間攪拌してポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、5.8万であった。この際氷水で冷却して反応を行った。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、 150°C 10分、 160°C 10分、 170°C 10分、 180°C 10分、 190°C 10分、 210°C 30分、 670 Pa の圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、 202 g の水酸基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.2万、Tgは 190°C 、イミド化率は 100% であった。

【0169】<エポキシ変性ポリイミドの合成>上記で合成した水酸基を有するポリイミド33gをジオキソラン66gに溶解し、そこにトリエチルアミン0.5gとグリシジルメタクリレート1.0g(7ミリモル)をジオキソラン25gに溶解して加えた。 60°C で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

【0170】<感光性組成物(4-1)の調製>上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100gにDDS 0.5g、3,3'-カルボニルビス[7-(ジメチルアミノ)クマリン] 0.3g、ベンゾフェノン1g、トリブチルアミン0.5g、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート) 30g、油化シェル社製エポキシ828 3gを添加し感光性組成物を調製した。

【0171】<感光性カバーレイフィルムの作製>上記で得た感光性組成物をベツフィルム上に塗布し実施例1と同様に $35\text{ }\mu\text{m}$ 厚みの感光性カバーレイフィルムを得た。

【0172】<銅張り配線板の作製モデル>上記のカバーレイフィルムを用いて実施例1と同様に積層体を作製した。この積層体の接着強度は、 17 N/cm であり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ のライン/スペースのパターンを形成することができた。積層体の銅箔をエッチング除去して、残っ

た硬化後の感光性カバーレイフィルムを 50°C に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後の感光性カバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で $65\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

【0173】<感光性組成物(4-2)の調製>合成した熱可塑性ポリイミド33gをジオキソラン66gに溶解し、そこにトリエチルアミン0.5gとグリシジルメタクリレート1.0g(7ミリモル)をジオキソラン25gに溶解して加えた。 60°C で2時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。エポキシ変性ポリイミド溶液100gにDDS 0.5g、3,3'-カルボニルビス[7-(ジメチルアミノ)クマリン] 0.3g、ベンゾフェノン1g、トリブチルアミン0.5g、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート) 25g、油化シェル社製エポキシ樹脂 エピコート828 3g、微細シリカ2gを添加した溶液を加えて均一に混合して感光性組成物を調製した。

【0174】<プリント配線板の作製>その後は実施例1と同じ条件でプリント配線板を作製した。プリント配線板の保護膜にロジン系フラックス液をはけ塗りして 260°C に溶解した半田浴に10秒浸漬したが、膨れ等の外観の変化はなかった。JIS-D-0202により実施したクロスカットテストは $100/100$ であった。JIS-C-2103により、測定した体積抵抗率は、 25°C で $50 \times 10^{15}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 、24時間浸漬後 $5.3 \times 10^{15}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 、JIS-C-2103により測定した誘電率は、 25°C で3.9、24時間浸漬後4.7、JIS-C-2103により測定した誘電正接は、 25°C で、0.0045、24時間浸漬後は、0.0055、JIS-C-2103により測定した絶縁破壊電圧は、 25°C で、 250 kV/mm 、24時間浸漬後は、 200 kV/mm であった。また、作製したプリント配線板を 180° に10回折り曲げたところ、クラックは発生しなかった。

【0175】(実施例5)

<水酸基を有するポリイミドの合成>攪拌機を設置した 2000 ml のセパラブルフラスコにBAPS-M6 4.6g (0.15モル)、DMF 400gをとり、ESDA 115.3g (0.20モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、ジアミノ安息香酸7.6g (0.05モル)をDMF 50gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、6万であった。このポリアミド酸溶液300gを、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、 150°C 10分、 160°C 10分、 170°C 10分、 180°C 10分、 190°C 10分、 210°C 30分、 670 Pa の圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、 85.4 g のカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのM

wは6.5万、Tgは190℃、イミド化率は100%であった。

【0176】<エポキシ変性ポリイミドの合成>合成した熱可塑性ポリイミド33gをジオキサン66gに溶解し、そこに油化シェル製エポキシ樹脂 エピコート828 5.3g(エポキシ当量186のもの)をジオキサン25gに溶解して加えた。80℃で1時間加熱攪拌を行い、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

【0177】<感光性組成物の調製>上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100gにDDS0.5g、3,3',4,4'-テトラ(4-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン0.5g、ビス-4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン0.5g、イソシヌル酸トリ(エタンアクリレート)30gを添加し感光性組成物を調製した。

【0178】<感光性カバーレイフィルムの作製>上記で得た感光性組成物を実施例1と同じ条件でフィルム化し感光性カバーレイフィルムを作製した。

【0179】<銅張り配線板の作製モデル>上記のカバーレイフィルムを用いて実施例1と同様に積層体を作製した。この積層体の接着強度は、14N/cmであり、100μmのライン/スペースのパターンを形成することができた。積層体の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性組成物を50℃に加熱したNMP溶液に10分間浸漬したがまったく溶解しなかった。硬化後の感光性カバーレイフィルムの熱膨張係数は、室温~100℃で58ppm/℃であった。

【0180】(実施例6)以下の実施例は上記とは異なる方法で本発明の感光性組成物を用いた例である。

【0181】<感光性組成物の調製>実施例2で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液100gにアデカオプトマーKRM-2110 10g、アデカオプトマーSP-170 1gを添加し感光性組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハー上に滴下しスピンコートし、40℃5分、80℃5分、120℃5分乾燥して、5μm厚みの感光性ポリイミドの塗布膜を得た。3分間露光後、(露光条件:400nmで10mJ/cm²)、120℃3分間ポストバークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのメタノール溶液(液温30℃)で現像後、170℃4時間加熱してライン/スペース=50μm/50μmのパターンを描くことができた。

【0182】(比較例1)市販の汎用エポキシ系ソルダーレジスト処理されたガラスエポキシプリント配線板を入手した。プリント配線板の保護膜にロジン系フラックス液をはけ塗りして260℃に熔融した半田浴に10秒浸漬したが、膨れ等の外観の変化はなかった。JIS-D-0202により実施したクロスカットテストは100/100であった。JIS-C-2103により、測定した体積抵抗率は、25℃で0.025×10¹⁵Ω・cm、24時間浸漬後0.0001×10¹⁵Ω・cm、

JIS-C-2103により測定した誘電率は、25℃で5.5、24時間浸漬後7.6、JIS-C-2103により測定した誘電正接は、25℃で、0.022、24時間浸漬後は、0.075、JIS-C-2103により測定した絶縁破壊電圧は、25℃で、150kV/mm、24時間浸漬後は、135kV/mmであった。また、作製したプリント配線板を180°に10回折り曲げたところ、保護膜にクラックが発生した。

【0183】(比較例2)市販の汎用エポキシ系ソルダーレジスト処理されたフレキシブルプリント配線板を入手した。プリント配線板の保護膜にロジン系フラックス液をはけ塗りして260℃に熔融した半田浴に10秒浸漬したところ、膨れが発生した。JIS-D-0202により実施したクロスカットテストは100/100であった。JIS-C-2103により、測定した体積抵抗率は、25℃で0.020×10¹⁵Ω・cm、24時間浸漬後0.0001×10¹⁵Ω・cm、JIS-C-2103により測定した誘電率は、25℃で5.9、24時間浸漬後8.0、JIS-C-2103により測定した誘電正接は、25℃で、0.035、24時間浸漬後は、0.055、JIS-C-2103により測定した絶縁破壊電圧は、25℃で、150kV/mm、24時間浸漬後は、130kV/mmであった。また、作製したプリント配線板を180°に10回折り曲げたところ、保護膜にクラックが発生した。

【0184】

【発明の効果】上記のように、本発明のエポキシ変性ポリイミドは、耐熱性、接着性、耐溶剤性に優れた安価な感光性組成物を提供し、電子材料の分野、特に電気配線板材料として有用である。また本発明の製造方法は従来の感光性ポリイミドの製造方法より簡便で種々の官能基を導入することが可能で、しかも収率が良く製造効率を向上できる。また、本発明のエポキシ変性ポリイミドを用いた感光性組成物は、カバーレイフィルムやソルダーレジストとして好適に用いられ、これらを用いたプリント配線板は、半田耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性および可撓性に優れ、産業用エレクトロニクス分野に求められる信頼性を備えたプリント配線板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカバーレイフィルムの模式的断面図である。

【図2】 本発明のカバーレイフィルムを用いたフレキシブルプリント基板の製造工程の一部を示す。(a)カバーレイフィルムの保護フィルムを剥離し、回路を形成した銅張積層板と重ね合わせる工程、(b)本発明のカバーレイフィルムと回路を形成している銅張積層板を加熱圧着してラミネートする工程、(c)マスクパターンをのせて露光する工程、(d)PETフィルムを剥離し現像する工程である。

【符号の説明】

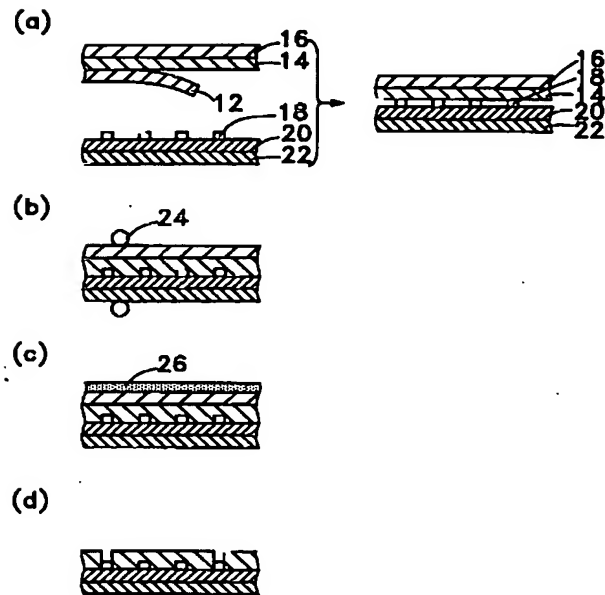
12; 保護フィルム
14; 感光性カバーレイフィルム
16; 保護フィルム
18; 銅回路

20; 接着剤層 (銅張積層板の接着剤層)
22; ポリイミドフィルム (銅張積層板の基板層)
24; 熱加圧ロール
26; フォトマスク

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08L 63:00

識別記号

F I

C08L 63:00

(参考)

Z

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA06 AA07 AA08 AA10
AA20 AB11 AB15 AC01 AD01
BC42 BD23 CA01 CA20 CA27
CA28 CA48 FA03 FA17
4F071 AA42 AA60 AH12 BA02 BB02
BC01 BC02
4J036 AE07 AG10 AG13 DB28 DB29
DC38 JA08 JA09 JA10 KA01
5E314 AA27 AA32 AA36 AA41 AA47
BB02 CC01 CC15 FF05 FF06
FF19 GG08 GG14